

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 août 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/073279 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08G 77/08

F-69540 Irigny (FR). **BUISINE, Olivier** [FR/FR]; 77, rue
Parmentier, F-69007 Lyon (FR). **BACEIREDO, Antoine**
[FR/FR]; 2, rue Raymond Boulogne, Appartement D41,
F-31500 Toulouse (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/050665

(74) Mandataires : **Cabinet Plasseraud** etc.; 65/67, rue de la
Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(22) Date de dépôt international :

8 décembre 2004 (08.12.2004)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0351232 30 décembre 2003 (30.12.2003) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le
Gallo, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR). **CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -
CNRS** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BLANC-MAGNARD, Delphine [FR/FR]; 7, avenue
Berthelot, F-69007 Lyon (FR). **STERIN, Sébastien**
[FR/FR]; 3, rue du Lavoisier, F-69450 Saint Cyr Au Mont
D'or (FR). **FLEURY, Etienne** [FR/FR]; 26, rue Taillepied,

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYORGANOSILOXANE (POS) BY RING(S)-OPENING POLYMERISATION
AND/OR POS REDISTRIBUTION IN THE PRESENCE OF CARBENE(S) AND POS COMPOUNDS PRODUCED BY SAID
METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE POLYORGANOSILOXANES (POS) PAR POLYMERISATION PAR OUVER-
TURE DE CYCLE(S) ET/OU REDISTRIBUTION DE POS, EN PRESENCE DE CARBENE(S) ET COMPOSITIONS DE POS
MISES EN OEUVRE DANS CE PROCEDE

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing polyorganosiloxane (POS) by a ring(s)-opening polymerisation
and/or linear, non-linear or cyclic POS redistribution in the presence of a nucleophile carbene The aim of said invention is to offer an
improved method for preparing POS by means of an efficient catalytic system at a low temperature, wherein the initial (for example
of D4) efficiency of the POS conversion is substantially increased in comparison with a preceding state of the art in such a way
that the initial POS (for example of D4) residual content is less than before. For this purpose, the following components are used:
500g of POS and/or POS_{cy} (i.e. D4), 0-10 g, preferably 0.5-2 g of chain stopper (i.e. M2), 0-10g, preferably 0.01-1g of a carbene
salt precursor (formulas (III) or (III')), i.e. imidazolium salt), 0-10g, preferably 0.01-0.5g of base (i.e. t-Bu-OK) and 0.1-10 ml of a
solvent (i.e. THF).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de POS par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistri-
bution de POS linéaires, non linéaires ou cycliques, en présence d'un catalyseur constitué par un carbène nucléophile. Le but de
l'invention est de proposer un procédé perfectionné de préparation de POS, au moyen d'un système catalytique efficace, et ce même
à basse température et dans lequel le rendement de la conversion des POS de départ (par exemple de D4) est considérablement accru
par rapport à l'art antérieur, de manière à obtenir des taux résiduels en POS de départ (par exemple de D4) plus faibles qu'avant. Pour
cela, on met en oeuvre : 500 g de POS et/ou de POS_{cy} (e.g. D4) ; 0 à 10 g, de préférence 0,5 à 2 g, de stoppeur de chaîne (e.g.
M2) ; 0 à 10 g, de préférence 0,01 à 1 g, de sel précurseur de carbène (formules (III) ou (III')) e.g. : sel d'imidazolium) ; 0 à 10 g, de
préférence 0,01 à 0,5 g, de base, (e.g. : t-Bu-OK) ; 0,1 à 10 mL de solvant (e.g. THF).

WO 2005/073279 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE POLYORGANOSILOXANES (POS) PAR
POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE(S) ET/OU REDISTRIBUTION DE
POS, EN PRÉSENCE DE CARBENE(S) ET COMPOSITIONS DE POS MISES EN
OEUVRE DANS CE PROCÉDÉ**

5

Le domaine de l'invention est celui de la synthèse des silicones : PolyOrganoSiloxanes (POS), par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS linéaires et/ou non linéaires et/ou cycliques.

10 Plus précisément, l'invention concerne un procédé de préparation de POS par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS, notamment de POScy, en présence d'un catalyseur (ou amorceur) constitué par au moins un carbène nucléophile.

15 L'invention vise également des compositions de POS et de catalyseur carbénique, mises en œuvre dans ces réactions de polymérisation par ouverture de cycle(s)/redistribution de POSs (POS) cycliques, conduisant à des POS huiles (masse molaire allant par exemple de 10^3 à 10^4) ou à des POS gommes (masse molaire allant par exemple de 10^3 à 10^7).

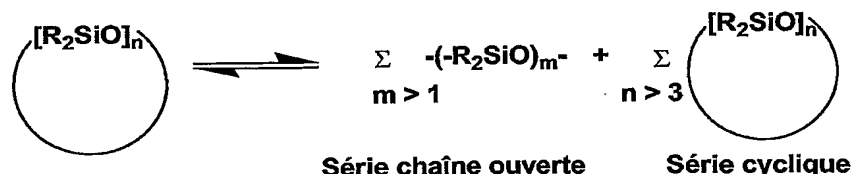
20

L'invention se rapporte aussi à certains POS ou silanes substitués par des fonctions catalytiques carbéniques, à titre de produits nouveaux *per se*.

25 Les silicones sont, de nos jours, largement utilisés dans l'industrie. La majeure partie de ceux-ci sont des siloxanes polymérisés ou sont basés sur ces dérivés. Pour cette raison, la synthèse de ces polymères par polymérisation par ouverture de cycle(s) est un axe de recherche très important et de nombreuses publications sont parues sur le sujet. La polymérisation par ouverture de cycle d'oligosiloxanes utilise des monomères facilement synthétisables et purifiables et en outre elle permet un meilleur contrôle du poids moléculaire du polymère obtenu. En pratique, cette méthode est l'une des voies industrielles utilisées à ce jour.

30 La polymérisation par ouverture de cycle (ROP : "*Ring Opening Polymerization*") des organosiloxanes cycliques est une technique largement utilisée dans l'industrie des silicones pour préparer des huiles, des gommes ou des résines, fonctionnalisées ou
35 non.

La polymérisation par ouverture de cycles d'oligosiloxanes est un processus complexe :



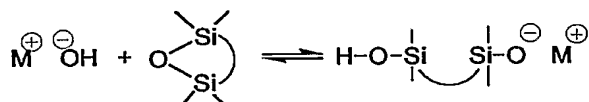
Les monomères les plus souvent utilisés à l'heure actuelle sont
 5 l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D₄) et l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D₃). La polymérisation peut être conduite par voie anionique via des catalyseurs basiques ou cationique via des catalyseurs acides.

La voie cationique est souvent préférée pour la synthèse de POS linéaires car la
 10 réaction se déroule à vitesse suffisamment grande, à température ambiante et l'amorceur peut être facilement éliminé du polymère. Le point négatif de cette méthode est la formation importante des POS cycliques qui apparaissent particulièrement dans les premiers temps de la polymérisation. Ce mode de polymérisation est basé sur l'augmentation de la réactivité de la liaison Si-O pour les monomères possédant un
 15 cycle tendu tels que les cyclotrisiloxanes. L'utilisation de ces substrats permet de travailler dans des conditions de contrôle cinétique.

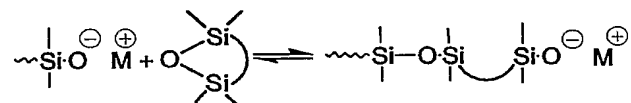
Pour la polymérisation cationique, des catalyseurs type acides de Brønsted ou protoniques tels que H₂SO₄, HClO₄, acide triflique sont largement décrits. Ces acides peuvent également être mis sur des supports solides, minéraux par exemple. Ces
 20 catalyseurs sont efficaces à des températures modérées par exemple de l'ordre de 50 à 100°C. Les acides de Lewis : AlCl₃, SbCl₅, SnCl₄... peuvent également convenir mais nécessitent des conditions de température élevées (> 200°C). Les halogénures de phosphonitrile de structure Cl₃PNPCl₂NPCl₃.PCl₆ sont également décrits comme catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycles efficaces à des températures de
 25 40 à 120°C. Ce sont aussi de bons catalyseurs de condensation.

La voie anionique est plus souvent utilisée pour la formation de polymères linéaires à haut poids moléculaire. Ce procédé comporte 3 étapes :

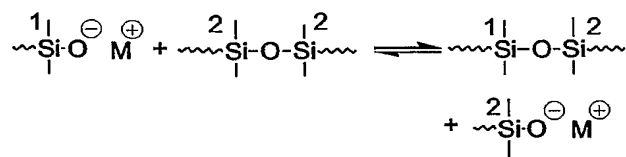
-1- la phase d'amorçage est l'attaque du siloxane par la base pour conduire à la
 30 formation d'un silanolate en bout de chaîne :



-2- la prolongation-raccourcissement des chaînes :



5 -3- les échanges interchaînes (mélange de chaînes, redistribution) :



M correspond à un métal alcalin ou à un alcalinoterreux dans les schémas ci-dessus.

10

Quand les conditions d'équilibre sont atteintes, on obtient un mélange de POScy et de POS linéaires.

Beaucoup d'amorceurs différents sont utilisés pour réaliser cette polymérisation. Par exemple, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino terreux ou les complexes d'hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino terreux avec des alcools, ainsi que les silanolates de métaux alcalins ou alcalino terreux. Ces derniers permettent d'éviter l'étape d'amorçage. La réaction de polymérisation nécessite une température élevée. La réaction peut être conduite à sec, dans un solvant ou en émulsion. La polymérisation peut être arrêtée en utilisant un additif acide qui réagit avec l'amorceur ou avec les chaînes polymériques pour rendre celles-ci non réactives. De plus, ces additifs peuvent être utilisés pour réguler le poids moléculaire du polymère et/ou ajouter une propriété intéressante. Dans la plupart des cas, les résidus de l'amorceur restent dans le polymère produit ou sont éliminés. Cela pénalise lourdement le procédé industriel de polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou par redistribution de POScy en présence de K^+OH^- ou SiO^-M^+ , lequel procédé possède en outre l'inconvénient majeur d'être long et de se dérouler à haute température (par exemple pour le SiO^- , K^+ environ 10 heures à 150°C). La cinétique de cette réaction est liée à la nature de l'anion et du contre ion. Pour un anion identique, plus le contre ion est volumineux et mou, plus la cinétique est rapide (par exemple $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NR}_4^+ < \text{PR}_4^+$). La solubilité de l'amorceur dans le milieu réactionnel est aussi très importante au regard de la cinétique. Ainsi, le KOH est peu soluble et doit donc être mis en œuvre dans des conditions de température élevée ($\geq 150^\circ\text{C}$).

Il existe d'autres composés catalytiques comme les phosphoniums quaternaires, notamment l'hydroxyde de tétrabutylphosphonium et les ammoniums quaternaires comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium. Ces catalyseurs sont solubles dans le milieu polyorganosiloxane et peuvent polymériser le D4 à des températures comprises entre 70 et 130°C. Ces catalyseurs sont sensibles à la présence d'eau et se dégradent thermiquement à partir de 130-150°C.

Enfin, les super bases dites bases de Schwesinger, générant facilement en présence d'eau ou de méthanol, les hydroxydes ou des méthylates correspondant, sont d'excellents catalyseurs de polymérisation. En effet, ces systèmes ayant un contre-ion mou présentent une faible tendance à l'association des paires d'ions et favorisent l'amorçage et la polymérisation des organocyclosiloxanes. Ces catalyseurs fonctionnent à basse température (80°C) comme à température élevée (140°C) et sont bien adaptés à des procédés en continu. Leur coût est très élevé.

Ainsi, les demandes de brevets européens suivantes : EP-A-0 860 459, EP-A-0 860 460, EP-A-0 860 461, concernent l'emploi de superbases phosphazènes pour la polymérisation par ouverture de cycles de POScy, en présence d'eau et éventuellement de charge (silice), voire en bloquant la réaction de polymérisation à l'aide de CO₂ ou d'acide.

Le brevet US-B-5 994 490 divulgue un système similaire qui est obtenu en mélangeant des phosphazènes et un alcool tertiaire : e.g. le tert-butanol.

Les demandes de brevets européens suivantes EP-A-1 008 598, EP-A-1 008 610, EP-A-1 008 611, EP-A-1 008 612, décrivent elles aussi des superbases phosphazènes de type [(Me₂N)₃P=N-((Me₂)N₂P=N)_nP⁺(NMe₂)], OH⁻ ou [(Me₂N)₃P=N]₃P=N-t-Bu pour la polymérisation par ouverture de cycles de POS.

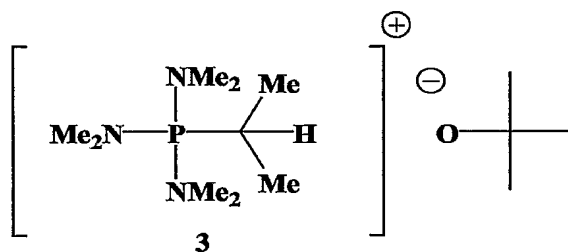
La demande de brevet français FR-A-2 708 586 divulgue des phosphazènes linéaires de formules : OCl₂P(NPCl₂)_nNPCl₂X avec X=OH, O ou Cl, utiles comme catalyseurs pour la polymérisation par ouverture de cycle(s) et la redistribution de POS, ainsi que les produits de réaction de ces phosphazènes linéaires avec l'eau ou un alcool.

La demande de brevet européen EP-A-0 982 346 décrit un procédé pour produire un POS ayant une teneur en volatils (POScy) inférieure à 1% en poids, à l'aide d'une polymérisation par condensation d'un siloxane porteur de groupements silanol ou au moyen d'une polymérisation par ouverture de cycles de POScy (D4), avec une superbase de type phosphazène et en présence d'eau. Après neutralisation du catalyseur, le POS obtenu est soumis à un traitement de revaporisation pour éliminer les volatils (D4) à plus de 200°C.

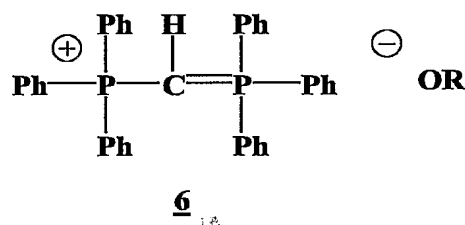
La demande PCT WO-A-98/54229 décrit l'utilisation, comme base forte, d'ylures de phosphore de formule (Me)₂C=P(NMe₂)₃, [ainsi que de leur précurseur

(Me)₂C-P⁺(NMe₂)₃Y⁻ avec Y= Halogène ou triflate] faiblement nucléophile, dans des réactions de C-alkylation de lactames, de succinimides, d'oligopeptides et de benzodiazépines.

- La demande PCT WO-A-03/054058 concerne la synthèse de silicone par polymérisation anionique d'oligomères organosiloxanes cycliques, en présence d'une superbase faiblement nucléophile à base de dérivés d'ylures d'aminophosphonium de formule 3 suivante :



- 10 ou de dérivés de phosphoranylidènes de formule 6 :

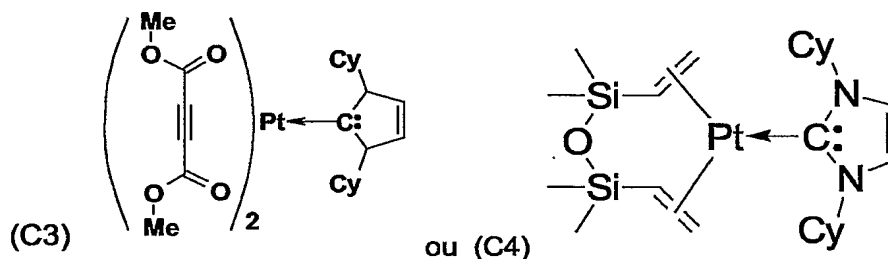


- En tout état de cause, la polymérisation de POScy, par exemple des D4, avec des amorceurs anioniques ou cationiques s'accompagne pratiquement toujours pour l'heure, de réactions de "back biting" conduisant à un équilibre thermodynamique, dont la conséquence est la présence en fin de réaction de quantité non négligeable en monomères cycliques (de 15 à 30%).

- 20 Par ailleurs, des complexes Platine/carbène sont connus comme catalyseur d'hydrosilylation de POS à motifs ≡Si-Vinyle, au moyen de POS à motifs ≡Si-H. A titre d'exemple, on peut citer la demande PCT WO-A-02/098971 qui décrit une composition silicone réticulable en élastomère par hydrosilylation, en présence de catalyseurs métalliques à base de carbènes. Cette composition comprend :

- 25
- un polyorganovinylsiloxane (polydiméthyl)(méthylvinyl)siloxane,
 - un polyorganohydrogénosiloxane,
 - un catalyseur au platine formé par un complexe C3 ou C4 :

6



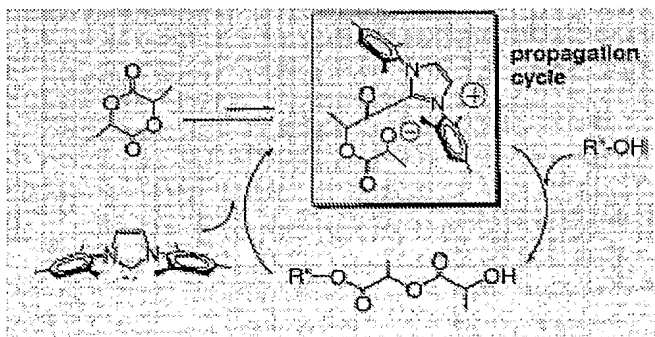
- éventuellement un inhibiteur de réticulation,
- et éventuellement une charge.

5

L'hydrosilylation n'est ni une polymérisation par ouverture de cycle(s), ni une polymérisation par redistribution. Dans une telle hydrosilylation, le carbène joue seulement le rôle de ligand du platine.

Les carbènes utiles en tant que ligands de métaux catalytiques, sont exploités dans d'autres domaines que celui des silicones. Ainsi, le brevet EP-B-0 971 941 décrit des catalyseurs à base de complexes Ruthénium et Osmium/carbène, pour la métathèse thermique de cyclooléfines.

En outre, un article de *J.L. Hedrick et al* paru en 2002, (*JACS* 124, n° 6 p 914-915, 2002), enseigne que des carbènes N-hétérocycliques peuvent être utilisés comme catalyseur de polymérisation d'esters cycliques. Plus précisément, le 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène a été testé comme catalyseur de polymérisation du L-lactide, de l' ϵ caprolactone et du β -butyrolactone, en présence d'un alcool utilisé comme amorceur. Du point de vue mécanisme, les auteurs pensent que puisque le pKa est très élevé (pKa = 24, mesuré dans le DiMéthylSulfOxyde), le carbène est très nucléophile et peut donc attaquer le monomère ester cyclique pour donner une espèce activée susceptible d'attaquer l'alcool de l'amorceur ou de la chaîne en croissance selon un processus d'initiation/propagation représenté ci-dessous :



25

Un article plus récent et plus complet (cf. JACS 125, n° 10 p 3046-3056, 2003) décrit la préparation de carbène in-situ pour éviter les problèmes d'hydrolyse. Les promoteurs utilisés sont de type thiazolium, imidazolium et imidazolinium donnant respectivement des catalyseurs thioazole carbène, imidazole-2-ylidène carbène et imidazolin-2-ylidène carbène, lorsqu'ils sont mis en présence ter-butylate de potassium. Des tests de polymérisation montrent que la première famille de catalyseurs ne permet pas d'obtenir de manière rentable et sélective des hauts poids moléculaires.

En présence de cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de l'invention est de perfectionner la préparation de POS par ouverture de cycle(s) et/ou par redistribution de POS, au moyen d'un système catalytique qui soit plus efficace que ceux utilisés auparavant, et ce même à basse température et qui permette d'obtenir, de manière rentable et sélective, un polyorganosiloxane linéaire ou non linéaire, fonctionnalisé ou non.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau procédé de synthèse de silicones PolyOrganoSiloxanes, par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS linéaires ou cycliques, dans lequel le rendement de la conversion, à température ambiante, des POS de départ (par exemple de D4) est considérablement accru par rapport à ce qui existe, de manière à obtenir des taux résiduels en POS de départ (par exemple de D4) plus faibles qu'avec les systèmes catalytiques les plus souvent décrits.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau procédé de synthèse de silicones PolyOrganoSiloxanes, par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS linéaires ou cycliques —de préférence cycliques—, qui soit simple et économique à mettre en œuvre, notamment en ce qui concerne les étapes finales de purification, à savoir par exemple la neutralisation et la dévolatilisation.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau procédé de synthèse de silicones PolyOrganoSiloxanes, par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS linéaires ou cycliques —de préférence cycliques—, au moyen d'un système catalytique performant, qui présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- * soluble dans les huiles silicones et en particulier les gommes silicones ;
 - * simple et peu coûteux à synthétiser ;
 - * stable ;
 - * doté d'une bonne tenue à l'hydrolyse ;
- et qui permette :
- * de polymériser les POS tels que des POScy (e.g. D₄), dans des conditions douces (basses températures ≤ 100°C) ;

- * de diminuer les temps de réaction en particulier pour la préparation des huiles visqueuses et des gommes ;
- * de réduire, voire de supprimer, les résidus de catalyseur et de ses dérivés dans le polymère final, afin de préparer des polymères silicone de forte viscosité et de tenue thermique améliorée, et ce de façon rentable ;
- * de fonctionnaliser toute une palette de POS cycliques, linéaires ou non linéaires et fonctionnalisés ou non ;
- * d'améliorer la polydispersité des polymères formés et de privilégier la formation de structures linéaires par rapport aux oligomères cycliques ;
- * une élimination aisée des éventuels résidus de catalyseurs ;
- * de privilégier la formation de polymères silicone linéaires par rapport à la formation de cycliques ;
- * de garantir une haute reproductibilité ;
- * et de limiter la sensibilité à la variabilité des matières premières.

15

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau système catalytique performant pour la synthèse de silicones PolyOrganoSiloxanes, par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS linéaires ou cycliques, ledit système catalytique étant doté de tout ou partie des propriétés visées dans les objectifs ci-dessus.

20

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition utilisable notamment pour la préparation de PolyOrganoSiloxanes (POS) par ouverture de cycle(s) et/ou par redistribution de POS, comprenant des POS linéaires, non linéaires ou cycliques (POScy) et un catalyseur (C) performant doté de tout ou partie des propriétés visées dans les objectifs ci-dessus.

25

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir de nouveaux POS ou silanes substitués par des radicaux catalytiques, utiles dans la synthèse performante de silicones POS, par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou par redistribution de POS linéaires, non linéaires ou cycliques.

30

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, tout d'abord, un procédé de préparation de PolyOrganoSiloxanes (POS) par polymérisation par ouverture de cycle et/ou par redistribution de POS, en présence d'un catalyseur (C) caractérisé en ce que ce catalyseur (C) comprend au moins un carbène.

35

Il est du mérite des inventeurs d'avoir vaincu le préjugé technique qui voulait que, jusqu'alors, la transposition, dans la chimie des silicones, des carbènes utilisés comme catalyseurs de polymérisation d'esters cycliques ne soit pas possible, ni envisageable. Rien ne pouvait laisser prévoir que les carbènes ou leurs précurseurs seraient
5 compatibles avec le milieu silicone. La chimie des silicones est très éloignée de la chimie des lactones. Malgré tout cela les inventeurs n'ont pas hésité à réaliser de longs et nombreux essais, au terme desquels ils ont mis en évidence, de manière totalement surprenante et inattendue, que les carbènes sont particulièrement appropriés pour la préparation de silicones PolyOrganoSiloxanes, par polymérisation anionique
10 (polymérisation par ouverture de cycle(s) / redistribution) de polyorganosilxanes (POS) linéaires ou cycliques –de préférence cycliques–.

Le procédé selon l'invention est non seulement beaucoup plus efficace que jadis, mais également économique. Il est en outre simple à mettre en œuvre, puisque les opérations de purification (neutralisation/volatilisation) sont allégées, voire supprimées.

15 Ce procédé permet d'accéder à des POS de viscosité variable, y compris des POS de viscosité élevée.

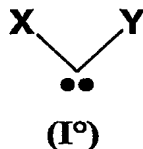
Au sens de l'invention, la "polymérisation par ouverture de cycle(s)", correspond à une polymérisation dans laquelle un composé cyclique (monomère) est ouvert pour
20 former un polymère linéaire.

Au sens de l'invention, la "polymérisation par redistribution", correspond à l'acception de l'homme du métier dans la chimie des silicones. En particulier, la "polymérisation par redistribution" s'entend dans le domaine des silicones, comme un réarrangement d'organosiloxanes de structures et/ou de masse molaire différentes. Ce
25 réarrangement conduit à un seul nouveau POS.

Avantageusement, le procédé de préparation de POS selon l'invention implique donc un mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle et/ou par redistribution de POS, à l'exclusion de toute réaction d'hydrosilylation. Le catalyseur (C) carbénique mis
30 en œuvre a pour caractéristique d'être nucléophile et cette nucléophilie est directement impliquée dans la catalyse de polymérisation par ouverture de cycle et/ou par redistribution de POS, à l'exclusion de toute réaction d'hydrosilylation.

Suivant une caractéristique intéressante de l'invention, le (ou les) carbène(s) du
35 catalyseur (C) comportent deux électrons non-liants qui sont sous la forme singulet ou triplet, de préférence singulet.

De préférence, le (ou les) carbène(s) du catalyseur (C) possède(nt) une structure générale représentée par la formule (I°) :

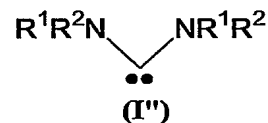
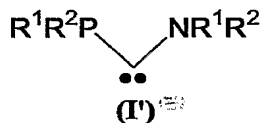
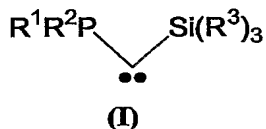


5 dans laquelle :

- X et Y sont indépendamment choisis dans le groupe comprenant : S, P, Si, N et O ;
 - X et Y sont éventuellement substitués ;
 - X et Y peuvent être reliés par au moins un cycle hydrocarboné à cinq, six ou sept chaîons éventuellement substitué(s) ; ou bien un hétérocycle à cinq, six ou sept
- 10 chaîons comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant : S, P, Si, N et O, et éventuellement substitué(s).

Suivant un premier mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, les carbènes utilisés sont des carbènes, avantageusement stables, possédant une structure

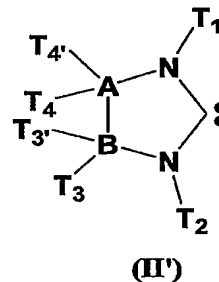
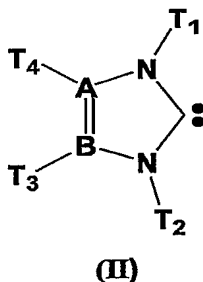
15 générale représentée par les formules (I), (I') ou (I'') :



dans laquelle :

- 20 - R^1 , R^2 et R^3 identiques ou différents représentent indépendamment un groupement alkyle ; cycloalkyle éventuellement substitué ; aryle éventuellement substitué ; ou bien
 - Les groupements R^1 et R^2 peuvent former ensemble un cycle hydrocarboné à cinq ou six chaîons éventuellement substitué ; ou bien un hétérocycle à cinq ou six
- 25 chaîons comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant : S, P, Si, N et O, et éventuellement substitué(s).

Selon un deuxième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, le (ou les) carbène(s) du catalyseur (C) réponde(nt) à la formule (II) ou (II') :



dans laquelle :

- A et B représentent indépendamment C ou N, étant entendu que :
 - dans la formule (II), lorsque A représente N, alors T4 n'est pas présent et lorsque B représente N, alors T3 n'est pas présent ;
 - dans la formule (II'), lorsque A représente N, alors T4 ou T4' n'est pas présent et lorsque B représente N, alors T3 ou T3' n'est pas présent ;
- T3, T3', T4 et T4' représentent indépendamment un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle ; cycloalkyle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; aryle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; alcényle ; alcynyle ; ou arylalkyle dans lequel la partie aryle est éventuellement substituée par alkyle ou alkoxy ; ou bien
- T3 et T4 peuvent former ensemble et avec A et B quand ceux-ci représentent chacun un atome de carbone, un aryle étant entendu que dans ce cas T3' et T4' ne sont pas présent ;
- T1 et T2 représentent indépendamment un groupement alkyle ; un groupement alkyle éventuellement substitué par alkyle ; un groupement alkyle perfluoré ou éventuellement substitué par un groupement perfluoroalkyle ; cycloalkyle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; aryle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; alcényle ; alcynyle ; ou arylalkyle dans lequel la partie aryle est éventuellement substituée par alkyle ou alkoxy ; ou bien
- T1 et T2 représentent indépendamment un radical monovalent de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- V1 est un groupement divalent hydrocarboné saturé ou non, de préférence un alkylène linéaire ou ramifié en C1-C10, éventuellement substitué,
- V2 est un groupement monovalent choisi dans le groupe des groupements suivants :
 - ♦ alkoxy, -OR^a avec R^a correspondant à hydrogène, alkyle, aryle ;

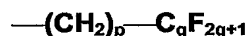
- ♦ silyl, $-\text{Si}(\text{OR}^b)_x(\text{R}^c)_{3-x}$ avec R^b correspondant à hydrogène, alkyle, silyle ou siloxanyle, R^c correspondant à alkyle, aryle et x étant un entier compris entre 0 et 3 ;
 - ♦ amine, de préférence $-\text{N}(\text{R}^a)_2$ avec R^a correspondant à hydrogène, alkyle, aryle ; ou bien encore ;
- 5 - les groupements T1, T2, T3, T3', T4 et T4' peuvent former deux à deux, lorsqu'ils sont situés sur deux sommets adjacents dans les formules (II) et (II'), une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée.

10 Par alkyle, on désigne une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée (e.g. par un ou plusieurs alkyles), de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple de 1 à 8 atomes de carbone, mieux encore de 1 à 7 atomes de carbone.

Des exemples de groupements alkyle sont notamment méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, tert-butyle, isobutyle, n-butyle, n-pentyle, isoamyle et 1,1-diméthylpropyle.

15 La partie alkyle du groupement alcoxy est telle que définie ci-dessus.

Le groupement alkyle perfluoré ou éventuellement substitué par un groupement perfluoroalkyle correspond, de préférence, à la formule :



20

dans laquelle p représente 0, 1, 2, 3 ou 4 ; q est un entier de 1 à 10 ; et $\text{C}_q\text{F}_{2q+1}$ est linéaire ou ramifié. Des exemples préférés de ce groupement sont : $-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$ et $-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$.

25 L'expression aryle désigne un groupement hydrocarboné aromatique, ayant de 6 à 18 atomes de carbone, monocyclique ou polycyclique et de préférence monocyclique ou bicyclique. Il doit être entendu que, dans le cadre de l'invention, par groupement aromatique polycyclique, on entend un groupement présentant deux ou plusieurs noyaux aromatiques, condensés (orthocondensés ou ortho et péricondensés)

30 les uns aux autres, c'est-à-dire présentant, deux à deux, au moins deux carbones en commun.

Ledit groupement hydrocarboné aromatique ("aryle") est éventuellement substitué par exemple par un ou plusieurs alkyles en C1-C3, un ou plusieurs groupements hydrocarbonés halogénés (e.g. CF_3), un ou plusieurs alcoxy (e.g. CH_3O) ou un ou

35 plusieurs groupements hydrocarbonés comprenant un ou plusieurs motifs cétone (e.g. $\text{CH}_3\text{CO}-$).

A titre d'exemple d'aryle, on peut mentionner les radicaux phényle, naphtyle, anthryle et phénanthryle.

L'expression arylalkyle désigne un groupement alkyle tel que défini ci-dessus, substitué par un ou plusieurs groupements aryle sur sa chaîne hydrocarbonée, le groupement aryle étant tel que défini ci-dessus. Des exemples en sont benzyle et triphénylméthyle.

5 Par cycloalkyle, on entend un groupement hydrocarboné saturé mono- ou polycyclique, de préférence mono- ou bicyclique, présentant préférentiellement de 3 à 10 atomes de carbone, mieux encore de 3 à 8. Par groupement hydrocarboné saturé polycyclique, on entend un groupement présentant deux ou plusieurs noyaux cycliques rattachés les uns aux autres par des liaisons σ ou/et condensés deux à deux.

10 Des exemples de groupements cycloalkyle polycycliques sont adamantane et norbornane.

Des exemples de groupements cycloalkyle monocycliques sont cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle et cyclooctyle.

15 Par alcényle, on entend une chaîne hydrocarbonée insaturée, linéaire ou ramifiée, substituée ou non, présentant au moins une double liaison oléfinique, et plus préférentiellement une seule double liaison. De préférence, le groupement alcényle présente de 2 à 8 atomes de carbone, mieux encore de 2 à 6. Cette chaîne hydrocarbonée comprend éventuellement au moins un hétéroatome tel que O, N, S.

Des exemples préférés de groupements alcényle sont les groupements allyle et
20 homoallyle.

Par alcynyle, on entend selon l'invention, une chaîne hydrocarbonée insaturée, linéaire ou ramifiée, substituée ou non, présentant au moins une triple liaison acétylénique, et plus préférentiellement une seule triple liaison. De préférence, le groupement alcynyle présente de 2 à 8 atomes de carbone, mieux encore de 2 à 6
25 atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer le groupement acétylényle, ainsi que le groupement propargyle. Cette chaîne hydrocarbonée comprend éventuellement au moins un hétéroatome tel que O, N, S.

Par silyle, on entend selon l'invention, un groupement linéaire ou ramifié contenant au moins un atome de silicium. Les chaînes polydiméthylsiloxane sont des
30 exemples de groupements silyle.

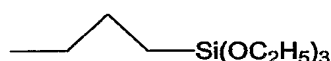
Les carbènes de formule (II) et (II') peuvent présenter au moins deux noyaux condensés, c'est-à-dire que deux groupements au moins parmi T1, T2, T3, T3', T4 et T4' situés sur deux sommets adjacents, forment ensemble une chaîne hydrocarbonée
35 saturée ou insaturée, présentant de préférence de 3 à 6 atomes de carbones. Par chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée pouvant présenter ou non une ou plusieurs insaturations de type double liaison oléfinique ou triple liaison acétylénique.

Concernant les formes préférées de réalisation dans les formules (II) ou (II'), ce sont des formes dans lesquelles A = B = atome de carbone dans la formule (II) donnée supra.

Des significations préférées pour T1 et T2 dans cette formule (II) sont :

- 5 - alkyle, en particulier n-propyle, n-pentyle, néo-pentyle ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ;
 - cycloalkyle, en particulier cyclopentyle, cyclohexyle ou adamantyle ;
 - alcényle, en particulier allyle ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), méthallyle ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) ;
 - alcynyle, en particulier propargyle, homopropargyle ($-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$) ;
 - ou groupement monovalent (V) défini supra, en particulier :

10



Toujours dans la formule (II) et de préférence, T3 et T4 correspondent tous deux à l'hydrogène ou forment ensemble un aryle, et mieux encore un phényle.

15

A titre d'exemples de carbènes, on peut citer ceux décrits dans le tableau 2, page 48 de la publication "Bourissou et al. *Chem. Rev.* 2000, 100, 39-91". Ce tableau 2, page 48, est inclus par référence dans le présent exposé.

20

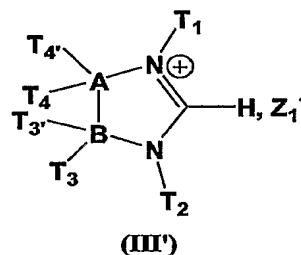
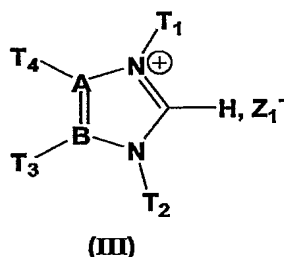
Conformément à l'invention, le (ou les) carbène(s) :

- est (sont) préparé(s) séparément,
- et/ou est (sont) généré(s) in-situ à partir d'au moins un précurseur.

Avantageusement, le (ou les) précurseur(s) est (sont) un sel(s) correspondant(s) au(x) carbène(s), qui est (sont) mis à réagir avec au moins une base, de manière à générer in-situ le (ou les) carbène(s).

Ainsi, pour les carbènes préférés de formule (II) et (II') le (ou les) sel(s) correspondant(s) est (sont) un (ou des) sel(s) hétérocyclique(s) correspondant(s) de formule générale (III) ou (III') :

30



dans laquelle :

- A, B, T1, T2, T3, T3', T4 et T4' sont tels que définis ci-dessus ;
- Z1 représente indépendamment un anion dérivé d'un acide de Brönsted (acide protique) de préférence choisi dans le groupe comprenant :
 - 5 • les acides carboxyliques de formule $G_o\text{-COOH}$ dans laquelle G_o représente un alkyle, et avantageusement un alkyle en C1-C22 ; un aryle, avantageusement un aryle en C6-C18 éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C1-C6 ;
 - 10 • les acides sulfoniques de formule $G_o\text{-SO}_3\text{H}$ dans laquelle G_o est tel que défini ci-dessus ;
 - les acides phosphoriques de formule $G_o\text{-PO}_3\text{H}$ dans laquelle G_o est tel que défini ci-dessus ;
 - les acides minéraux suivants : HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 et HBF_4 pris à eux seuls ou en combinaison entre eux ;
 - 15 • et leurs mélanges.

Concernant le sel (III), l'anion Z_1^- est l'anion dérivé d'un acide de Brönsted (acide protique) organique ou minéral. Habituellement, l'anion Z_1^- est dérivé d'un acide présentant un pKa inférieur à 6. De préférence, Z_1^- dérive d'un acide de pKa inférieur à 4, mieux encore inférieur à 2. Les pKa dont il est question ici sont les pKa des acides tels que mesurés dans l'eau.

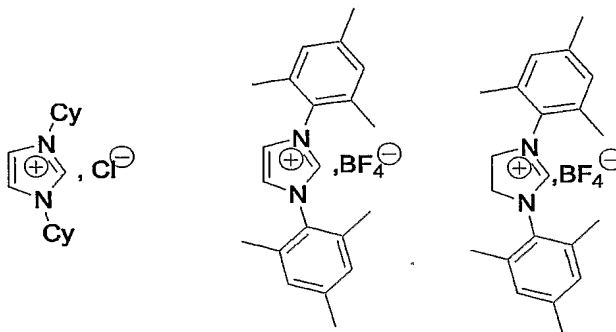
Des exemples d'acides sont les acides carboxyliques de formule : $G_o\text{-COOH}$, dans laquelle G_o représente alkyle, et par exemple (C1-C22)alkyle ; ou bien aryle, et par exemple (C6-C18)aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle, de préférence un ou plusieurs (C1-C6)alkyle ; les acides sulfoniques de formule : $G_o\text{-SO}_3\text{H}$, dans laquelle G_o est tel que défini ci-dessus ; et les acides phosphoniques de formule : $G_o\text{-PO}_3\text{H}$ dans laquelle G_o est tel que défini ci-dessus ; d'autres acides sont HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 et HBF_4 .

Des exemples préférés d'acides carboxyliques sont l'acide acétique, l'acide benzoïque, et l'acide stéarique. A titre d'acide sulfonique préféré, on citera l'acide benzène sulfonique et à titre d'acide phosphonique préféré, on mentionnera l'acide phénylphosphonique.

Selon l'invention, on préfère plus particulièrement les anions Z_1^- dérivés des acides HCl, HI et HBF_4 et HPF_6 .

Ainsi, des anions Z_1^- particulièrement préférés, selon l'invention, sont les anions halogénure et le tétrafluoroborate et hexafluorophosphate.

On donne ci-dessous quelques exemples de sels d'imidazolium.

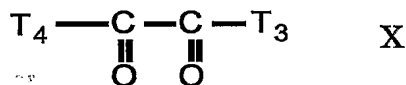


- 5 Ces consommables sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés par l'homme du métier à partir de composés commerciaux.

Une méthode de synthèse des sels de formule (III) dans laquelle $A = B = C$ est décrite dans US-B-5 077 414.

- 10 Ce procédé comprend la réaction :

⇒ d'un composé α -dicarbonylé de formule (X) suivante :



dans laquelle T3 et T4 sont tels que définis ci-dessus

- 15 ⇒ avec HCHO et deux amines de formules T1-NH₂ et T2-NH₂, en présence d'un acide approprié.

La nature de l'anion Z1 dans les sels de formule (III) dépend de l'acide utilisé à cette étape. Les acides utilisables sont par exemple ceux énumérés ci-dessus et ceux dont dérive Z1.

20

D'autres méthodes de préparation des sels de formule (III) sont proposées dans Chem. Eur. J. 1996, 2, n° 12, pages 1627-1636 et Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2162-2187.

25

Concernant l'aspect méthodologie du procédé selon l'invention, il peut être aussi bien être mis en œuvre de façon continue que de façon discontinue.

Suivant une méthodologie préférée, le procédé est mis en œuvre, en catalyse homogène, dans un milieu réactionnel liquide dans lequel sont au moins partiellement

solubilisés le catalyseur (C) à base de carbène(s) et/ou son (ou ses) précurseur(s) et les oligoorgano(cyclo)siloxanes, et éventuellement au moins une base.

- Avantageusement, on contrôle la solubilité du catalyseur (C) à base de carbène(s) et/ou de son (ou ses) précurseur(s), à l'aide d'au moins un auxiliaire de solubilisation et/ou en utilisant un (ou des) carbène(s) substitué(s) par au moins un groupement approprié.

A titre d'exemples d'auxiliaires de solubilisation, on peut citer les solvants tels que le TétraHydroFurane (THF), le toluène, etc.

- A titre d'exemples de groupements de solubilisation, on peut citer les alkyles, les aryles, les groupements fluorés, les silyles, les siloxanes tels que les chaînes PolyDiMéthylSiloxane, etc.

Ces groupements peuvent appartenir aux formules (I'), (II), (I''), (II'), (III), (III') définies ci-dessus.

15

L'un des avantages surprenants des carbènes judicieusement sélectionnés conformément à l'invention, tient à la possibilité de réaction rapide à basse température. Ainsi, le procédé est caractérisé en ce que la polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution est réalisée à une température T (°C) telle que :

20

$$T \leq 200$$

de préférence

$$100 \leq T \leq 150$$

et plus préférentiellement encore

$$T \leq 100.$$

En pratique, il peut s'agir de la température ambiante, qui est particulièrement économique et facile à mettre en œuvre, sur le plan industriel. Mais, pour diminuer la

25

viscosité de la phase silicone, il est tout aussi possible de travailler à plus haute température. Le procédé selon l'invention offre beaucoup de flexibilité à cet égard.

Sur le plan quantitatif, la concentration en catalyseur [C] (en moles pour 100 g de POS de départ, par exemple linéaire(s) et/ou cyclique(s)) dans le milieu réactionnel est

30

telle que :

$$[C] \leq 1$$

de préférence

$$10^{-5} \leq [C] \leq 10^{-1}$$

et plus préférentiellement encore

$$10^{-5} \leq [C] \leq 10^{-3}.$$

35

La vitesse de polymérisation par ouverture de cycle et/ou de redistribution, dépend notamment de cette concentration [C].

Selon une variante de l'invention, il est possible d'interrompre la réaction de polymérisation par ouverture de cycle et/ou de redistribution :

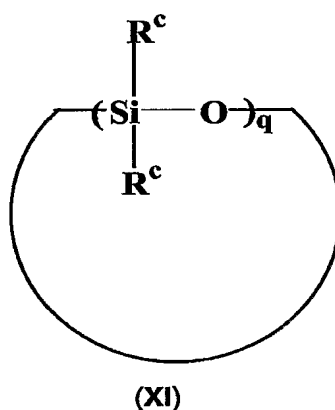
- par chauffage du milieu réactionnel, par exemple à une température $\geq 150^{\circ}\text{C}$;
- et/ou par neutralisation du carbène, de préférence à l'aide d'un acide.

5

S'agissant des POS de départ, ils peuvent comporter des POS cycliques (POScy). Il va de soi que, dans ce cas, la polymérisation s'effectuera par ouverture de cycle(s).

Ces POScy répondent, avantageusement, à la formule générale (XI) suivante :

10



dans laquelle :

12

R^c représente l'hydrogène ou un groupement alkyle, alcényle, aryle, aralkyle, alkylaryle, éventuellement substitué,

15

et $3 \leq q \leq 12$.

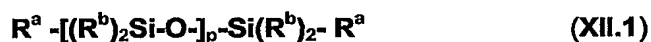
Dans ces oligocyclosiloxanes, R^c est de préférence choisi parmi les groupes alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et tolyle et phényle.

20

En pratique, il peut s'agir de D_4 ou de D_3 , éventuellement vinylé.

25

Les POS de départ peuvent être linéaires et, dans ce cas, sont avantageusement sélectionnés parmi ceux de formule générale (XII.1) :



30

dans laquelle :

- R^a représentent indépendamment un hydroxyle, un alkyle ou un aryle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué(s) par des halogènes,
- R^b représentent indépendamment un alkyle ou un aryle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué(s) par des halogènes,
- et $p \geq 2$.

Les POS de départ peuvent également être non linéaires, c'est à dire ramifiés et/ou se présentant sous forme de résines POS comprenant des motifs siloxyle

10 M : $-(R)_3SiO_{1/2}$ et Q : $-SiO_{4/2}$, et éventuellement D : $-(R)_2SiO_{2/2}$ et/ou T : $-RSiO_{3/2}$.

Les POS de départ peuvent en outre être formés par des mélanges d'au moins deux des espèces POS suivantes : POSCy, POS linéaires et POS non linéaires.

- 15 Dans une forme préférée de mise en œuvre, les POS de départ comprennent des POSCy – de préférence D3, D4, D4 vinylé, D4 hydrogéné - et des POS linéaires, par exemple des polydialkyl(e.g. méthyl)siloxanes MD_pM avec $p = 0$ à 20, de préférence 0 à 10, et mieux encore $p = 0$: à savoir des disiloxanes, par exemple ceux appartenant au groupe comportant l'hexaméthylidisiloxane (M2), le M2 vinylé, le M2 hydrogéné.
- 20 Naturellement, d'autres groupes fonctionnels pourraient être envisagés pour ces POS linéaires, en particulier pour ces M2, dans des variantes de l'invention.

Le réglage de la viscosité du milieu réactionnel pendant la polymérisation est à la portée de l'homme du métier. Elle peut être effectuée par tous moyens.

- 25 Le milieu réactionnel est soumis à des conditions réactionnelles classiques.

- Selon une modalité très avantageuse du procédé de l'invention, il est fait en sorte que le rapport final POS/POScy dans le milieu réactionnel est supérieur à 85/15, de préférence supérieur ou égal à 90/10, et, plus préférentiellement encore supérieur ou
- 30 égal à 95/5.

Suivant des variantes intéressantes, il est envisageable de mettre en œuvre dans le milieu réactionnel :

- des POS substitués par des fonctions catalytiques, et de préférence des fonctions catalytiques issues de produits de formule (I°) (I) (I') (II) (II') (III) ou (III'') telles que définies ci-dessus ;
- et/ou des silanes de formule :



dans laquelle :

- R^c est une fonction catalytique propre à générer un carbène, et de préférence une fonction catalytique issue d'un produit de formule (I°) (I) (I') (II) (II') (III) ou (III') telles que définies ci-dessus,
- 5 • R^* est un alkyle,
- $a = 1$ à 3.

Le procédé selon l'invention intègre également, au besoin, des étapes conventionnelles de neutralisation et/ou récupération/purification des POS visés.

10 Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une composition utilisable notamment pour la préparation de PolyOrganoSiloxanes (POS) par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou par redistribution de POS, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- * des POS linéaires ou non et/ou des POS cycliques (POScy) ;
- 15 * un catalyseur (C) comprenant au moins un carbène dans lequel les deux électrons non-liants sont, de préférence, sous la forme singulet ; à l'exclusion de tout catalyseur formé par au moins un complexe métal (ou métaux) / carbène(s), en particulier Pt/carbène(s) ;
- * éventuellement au moins un solvant ;
- 20 * et éventuellement des POS linéaires, par exemple des polydialkyl(e.g.méthyl)siloxanes MD_pM avec $p = 0$ à 20, de préférence 0 à 10, et mieux encore $p = 0$: à savoir des disiloxanes, par exemple ceux appartenant au groupe comportant l'hexaméthylidisiloxane (M2), le M2 vinylié, le M2 hydrogéné. Naturellement, d'autres groupes fonctionnels pourraient être envisagés pour ces
- 25 POS linéaires, en particulier pour ces M2, dans des variantes de l'invention.

Cette composition est celle d'un milieu réactionnel perfectionné selon l'invention. Ce milieu permet d'obtenir aisément, efficacement et économiquement des POS, par polymérisation par ouverture de cycle si les POS de départ sont des POScy et / ou par

30 redistribution.

Ce milieu est notamment celui propre au procédé conforme à l'invention, tel que décrit ci-dessus.

D'où il s'ensuit que l'on se référera dans ce qui suit à cette description, pour définir les composants de la composition réactionnelle selon l'invention.

35 Il en est donc ainsi pour le catalyseur (C), les POS de départ et la (ou les) base(s)-initiateur(s) qui sont tels que définis supra.

S'agissant du catalyseur (C), il peut être généré in-situ à partir d'au moins un précurseur choisi dans le groupe comprenant un ou plusieurs sel(s) correspondant(s) au(x) carbène(s), apte(s) à réagir avec au moins une base, de manière à générer in-situ le (ou les) carbène(s).

5

La composition peut avantageusement comporter au moins un auxiliaire de solubilisation et/ou le (ou les) carbène(s) peut(vent) être substitué(s) par au moins un groupement solubilisant. Pour plus de détails sur ces moyens de solubilisation, on se reportera à la description qui en est faite ci-dessus, en relation avec le procédé de

10

synthèse de POS.
De préférence, la concentration en catalyseur [C] (en moles pour 100 g de POS de départ, par exemple, linéaire(s) et/ou cyclique(s)) dans le milieu réactionnel est telle que :

15

de préférence $[C] \leq 1$
et plus préférentiellement encore $10^{-5} \leq [C] \leq 10^{-1}$
 $10^{-5} \leq [C] \leq 10^{-3}$.

Sur le plan quantitatif et à titre d'exemple, une composition POS réactionnelle de départ selon l'invention, peut être la suivante :

20

- ♦ 500 g de POS et/ou de POScy (e.g. D4) ;
- ♦ 0 à 10 g, de préférence 0,5 à 2 g, de stoppeur de chaîne (e.g. M2) ;
- ♦ 0 à 10 g, de préférence 0,01 à 1 g, de sel précurseur de carbène (formules (III) ou (III')) e.g. : sel d'imidazolium) ;
- ♦ 0 à 10 g, de préférence 0,01 à 0,5 g, de base, (e.g. : t-Bu-OK) ;

25

- ♦ 0,1 à 10 mL de solvant (e.g. THF).

La présente invention vise également une composition silicone riche en au moins un POS obtenu par polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS, avec ouverture de cycle (ROP) dans le cas où au moins une partie des POS sont des POScy, caractérisée en ce qu'elle comprend du catalyseur (C) tel que défini ci-dessus.

30

Un autre objet de l'invention est constitué par une composition silicone comprenant au moins un POS obtenu par ouverture de cycles puis polymérisation par ouverture de cycle(s)/redistribution de POScy, caractérisée par un rapport POS / POScy supérieur à 85 / 15, de préférence supérieur ou égal à 90 / 10, et, plus préférentiellement encore supérieur ou égal à 95 / 5.

35

Ces compositions, que l'on peut qualifier de "finales", correspondent, entre autres, à celles obtenues à l'issue du procédé de préparation de POS tel que décrit ci-dessus ou à celles obtenues à partir de la composition réactionnelle visée de manière indépendante dans le cadre de l'invention et décrite elle aussi ci-dessus.

Dans ces compositions finales, des résidus de catalyseur "carbénique" peuvent être présent à l'état de traces. De même certains autres composants de la composition réactionnelle susvisée peuvent se retrouver dans ces compositions finales.

5

L'invention concerne également, à titres de produits nouveaux :

- des POS substitués par des fonctions propres à générer des carbènes, de préférence issues de produits de formules (I°) (I) (I') (II) (II') (III) ou (III') telles que définies ci-dessus ;
- et des silanes de formule :

10



dans laquelle :

- R^o est un groupement catalytique propre à générer un carbène, et de préférence un groupement catalytique issu d'un produit de formules (I°) (I) (I') (II) (II') (III) ou (III') telles que définies dans les revendications précédentes,
- R* est un alkyle,
- a = 1 à 3.

15

- 20 L'invention ouvre une nouvelle voie dans la catalyse de polymérisation par ouverture de cycle(s) et/ou redistribution de POS et/ou de POScy (ROP), en présence de carbènes ou de précurseurs de carbènes, pour la préparation de POS.

- Cette voie est performante en termes d'activité catalytique, de sélectivité (meilleurs taux de transformation et rendement POS/POScy > 90/10), de facilité de mise en œuvre (basse température, pas ou peu de purification), d'obtention de POS ayant de bons indices de polymolécularité et pouvant avoir de fortes viscosités, entre autres.

25

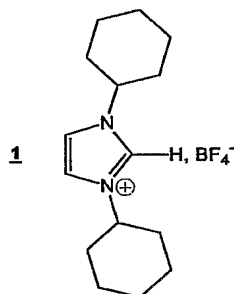
Ces performances sont d'autant plus intéressantes qu'elles sont obtenues sans sacrifier aux impératifs de coût, de sécurité, de non écotoxicité et de facilité de mise en œuvre.

- Les exemples qui suivent permettront de mieux appréhender le procédé et le catalyseur selon l'invention, en faisant ressortir tous leurs avantages et les variantes possibles de mises en œuvre.

30

EXEMPLES**Généralités :**

- 5 Le sel d'imidazolium précurseur 1 est préparé selon le protocole opératoire classique décrit dans la littérature en utilisant HBF₄ comme acide de Brönstedt. Il possède la structure suivante :



- 10 Les autres matières premières sont disponibles commercialement.

Exemple 1

Dans un flacon de 30 mL, sont mélangés 10 g d'octaméthylcyclotetrasiloxane (D4) et 100 mg d'hexaméthylidisiloxane (M2).

- 15 Dans un tube pèse matière, sont placés 100 mg de sel d'imidazolium 1 (0,34 mmol) et 39 mg de t-BuOK (0,34 mmol). 0,5 mL de THF anhydre sont ajoutés et la suspension obtenue est rapidement additionnée dans le flacon contenant le M2 et le D4.
- Le mélange réactionnel est agité à température ambiante 24 h. Il devient progressivement visqueux et une analyse par RMN du silicium montre que 95% du D4 a polymérisé et se retrouve sous la forme d'une chaîne polysiloxanique.
- 20

Exemple 2

Dans un flacon de 30 mL, sont mélangés 10 g d'octaméthylcyclotetrasiloxane (D4) et 100 mg d'hexaméthylidisiloxane (M2).

- 25 Dans un tube pèse matière, sont placés 100 mg de sel d'imidazolium 1 (0,34 mmol) et 39 mg de t-BuOK (0,34 mmol). 0,5 mL de THF anhydre sont ajoutés et la suspension obtenue est rapidement additionnée dans le flacon contenant le M2 et le D4.
- Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 2 h. Il devient progressivement visqueux et une analyse par RMN du silicium montre que 95% du D4 a polymérisé et se retrouve sous la forme d'une chaîne polysiloxanique.
- 30

Contre-Exemple 1

Dans un flacon de 30 mL, sont mélangés 10 g d'octaméthylcyclotetrasiloxane (D4) et 100 mg d'hexaméthylidisiloxane (M2).

- 5 Dans un tube pèse matière, sont placés 39 mg de t-BuOK (0,34 mmol). 0,5 mL de THF anhydre sont ajoutés et la suspension obtenue est rapidement additionnée dans le flacon contenant le M2 et le D4.

Le mélange réactionnel est agité à température ambiante 24 h. Il reste très fluide et l'analyse par RMN du silicium montre que moins de 5% du D4 a polymérisé.

10 **Contre-Exemple 2**

Dans un flacon de 30 mL, sont mélangés 10 g d'octaméthylcyclotetrasiloxane (D4) et 100 mg d'hexaméthylidisiloxane (M2).

- 15 Dans un tube pèse matière, sont placés 39 mg de t-BuOK (0,34 mmol). 0,5 mL de THF anhydre sont ajoutés et la suspension obtenue est rapidement additionnée dans le flacon contenant le M2 et le D4.

Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 2 h. Il devient un peu plus visqueux et une analyse par RMN du silicium montre que seulement 30% du D4 a polymérisé pour se retrouver sous la forme d'une chaîne polysiloxanique.

20

Discussions :

- Les exemples précédents montrent qu'il est possible de polymériser l'octaméthyltétracyclosiloxane (D4), en présence d'un limiteur de chaîne (le avec des catalyseurs type diamino carbène à température ambiante et en température. Le taux
- 25 de conversion du D4 est supérieur ou égal à 95% par rapport à la quantité initiale. La structure du polyorganosiloxane obtenue est identique à celle d'une huile type H47.

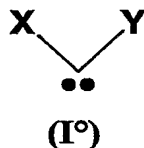
REVENDECATIONS

-1- Procédé de préparation de PolyOrganoSiloxanes (POS) par polymérisation par
 5 ouverture de cycle et/ou par redistribution de POS, en présence d'un catalyseur (C) caractérisé en ce que ce catalyseur (C) comprend au moins un carbène.

-2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carbène du catalyseur
 (C) comporte deux électrons non-liants, qui sont sous la forme singulet ou triplet, de
 10 préférence singulet.

-3- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en
 ce que le (ou les) carbène(s) du catalyseur (C) possède(nt) une structure générale
 représentée par la formule (I°) :

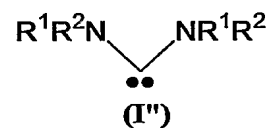
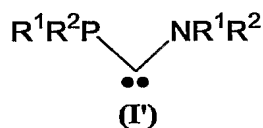
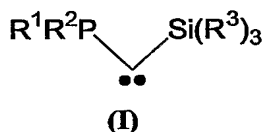
15



dans laquelle :

- X et Y sont indépendamment choisis dans le groupe comprenant : S, P, Si, N et O ;
- X et Y sont éventuellement substitués ;
- 20 ▪ X et Y peuvent être reliés par au moins un cycle hydrocarboné à cinq, six ou sept chaînons éventuellement substitué ; ou bien un hétérocycle à cinq, six ou sept chaînons comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant : S, P, Si, N et O, et éventuellement substitué(s).

25 **-4-** Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le (ou les) carbène(s) du catalyseur (C) possède(nt) une structure générale représentée par les formules (I), (I') ou (I'') :

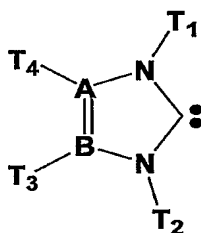


30

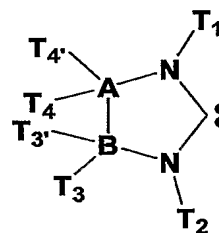
dans lesquelles :

- R^1 , R^2 et R^3 identiques ou différents représentent indépendamment un groupement alkyle ; cycloalkyle éventuellement substitué ; aryle éventuellement substitué ; ou bien
- les substituants R^1 et R^2 peuvent former ensemble un cycle hydrocarboné à cinq ou six chaînons éventuellement substitué(s) ; ou bien un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant : S, P, Si, N et O, et éventuellement substitué(s).

-5- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le (ou les) carbène(s) du catalyseur (C) réponde(nt) à la formule (II) ou (II') :



(II)



(II')

dans laquelle :

- A et B représentent indépendamment C ou N, étant entendu que :
 - dans la formule (II), lorsque A représente N, alors T4 n'est pas présent et lorsque B représente N, alors T3 n'est pas présent ;
 - dans la formule (II'), lorsque A représente N, alors T4 ou T4' n'est pas présent et lorsque B représente N, alors T3 ou T3' n'est pas présent ;
- T3, T3', T4 et T4' représentent indépendamment un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle ; cycloalkyle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; aryle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; alcényle ; alcynyle ; ou arylalkyle dans lequel la partie aryle est éventuellement substituée par alkyle ou alkoxy ; ou bien
- T3 et T4 peuvent former ensemble et avec A et B quand ceux-ci représentent chacun un atome de carbone, un aryle étant entendu que dans ce cas T3' et T4' ne sont pas présent ;
- T1 et T2 représentent indépendamment un groupement alkyle ; un groupement alkyle éventuellement substitué par alkyle ; un groupement alkyle perfluoré ou éventuellement substitué par un groupement perfluoroalkyle ; cycloalkyle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; aryle éventuellement substitué par alkyle ou alkoxy ; alcényle ; alcynyle ; ou arylalkyle dans lequel la partie aryle est éventuellement substituée par alkyle ou alkoxy ; ou bien

T1 et T2 représentent indépendamment un radical monovalent de formule (V) suivante :



5 dans laquelle :

- V1 est un groupement divalent hydrocarboné saturé ou non, de préférence un alkylène linéaire ou ramifié en C1-C10, éventuellement substitué,
- V2 est un groupement monovalent choisi dans le groupe des substituants suivants :

- 10
- ♦ alcoxy, $-\text{OR}^a$ avec R^a correspondant à hydrogène, alkyle, aryle ;
 - ♦ silyl, $-\text{Si}(\text{OR}^b)_x(\text{R}^c)_{3-x}$ avec R^b correspondant à hydrogène, alkyle, silyle ou siloxanyle, R^c correspondant à alkyle, aryle et x étant un entier compris entre 0 et 3 ;
 - ♦ amine, de préférence $-\text{N}(\text{R}^a)_2$ avec R^a correspondant à hydrogène, alkyle,
- 15 aryle ; ou bien encore ;

- les substituants T1, T2, T3, T3' T4 et T4' peuvent former deux à deux, lorsqu'ils sont situés sur deux sommets adjacents dans les formules (II) et (II'), une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée.

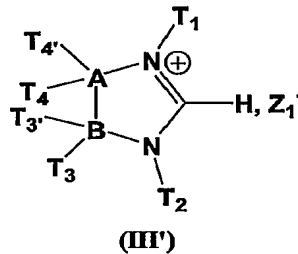
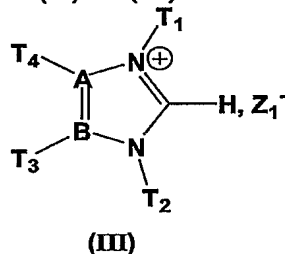
20 -6- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le (ou les) carbène(s) :

- est (sont) préparé(s) séparément,
- et/ou est (sont) généré(s) in-situ à partir d'au moins un précurseur.

25 -7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le (ou les) précurseur(s) est (sont) un sel(s) correspondant(s) au(x) carbène(s) , qui est (sont) mis à réagir avec au moins une base, de manière à générer in-situ le (ou les) carbène(s).

-8- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le (ou les) sel(s) correspondant(s) est (sont) un (ou des) sel(s) hétérocyclique(s) correspondant(s) de

30 formules générales (III) ou (III') :



dans lesquelles :

- A, B, T1, T2, T3, T3', T4 et T4' sont tels que définis dans la revendication 6 ;
- Z1 représente indépendamment un anion dérivé d'un acide de Brönsted (acide protique) de préférence choisi dans le groupe comprenant :

5

- les acides carboxyliques de formule $G_O\text{-COOH}$ dans laquelle G_O représente un alkyle, et avantageusement un alkyle en C1-C22 ; un aryle, avantageusement un aryle en C6-C18 éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C1-C6 ;

10

- les acides sulfoniques de formule $G_O\text{-SO}_3\text{H}$ dans laquelle G_O est tel que défini ci-dessus ;

- les acides phosphoriques de formule $G_O\text{-PO}_3\text{H}$ dans laquelle G_O est tel que défini ci-dessus ;

15

- les acides minéraux suivants : HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 et HBF_4 pris à eux seuls ou en combinaison entre eux ;

- et leurs mélanges.

-9- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre, en catalyse homogène, dans un milieu réactionnel liquide dans lequel sont au moins partiellement solubilisés le catalyseur (C) à base de carbène(s) et/ou son (ou ses) précurseur(s) et les POS de départ, et éventuellement au moins une base.

-10- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on contrôle la solubilité du catalyseur (C) à base de carbène(s) et/ou de son (ou ses) précurseur(s), à l'aide d'au moins un auxiliaire de solubilisation et/ou en utilisant un (ou des) carbène(s) substitué(s) par au moins un groupement approprié.

-11- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est essentiellement réalisé à une température T (°C) telle que :

$$T \leq 200$$

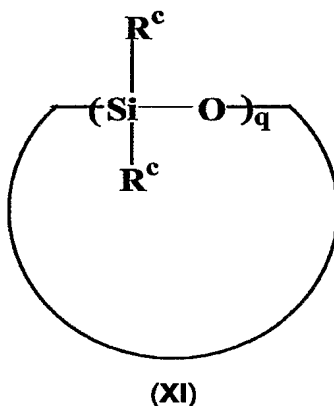
de préférence $100 \leq T \leq 150$

et plus préférentiellement encore $T \leq 100$.

-12- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur [C] (en moles pour 100 g de POS de départ) dans le milieu réactionnel est telle que :

de préférence $[C] \leq 1$
 $10^{-5} \leq [C] \leq 10^{-1}$
 et plus préférentiellement encore $10^{-5} \leq [C] \leq 10^{-3}$.

- 5 **-13-** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les POS de départ comportent des POS cycliques (POScy), de préférence choisis parmi ceux répondant à la formule générale (XI) suivante :



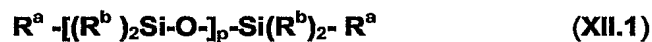
dans laquelle :

R^c représente l'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle
 et $3 \leq q \leq 12$.

15

- 14-** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les POS de départ sont linéaires et sont, de préférence, sélectionnés parmi ceux de formule générale (XII.1) :

20



dans laquelle :

- R^a représentent indépendamment un hydroxyle, un alkyle ou un aryle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué(s) par des halogènes,
- R^b représentent indépendamment un alkyle ou un aryle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué(s) par des halogènes,
- et $p \geq 2$.

25

-15- Procédé selon la revendication 14 et éventuellement au moins l'une quelconque des autres revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport final POS/POScy dans le milieu réactionnel est supérieur à 85/15, de préférence supérieur ou égal à 90/10, et, plus préférentiellement encore supérieur ou égal à 95/5.

-16- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre :

- des POS substitués par des fonctions catalytiques propres à générer des carbènes, et de préférence des fonctions catalytiques issues de produits de formules (I^o), (I), (I'), (II), (II'), (III) ou (III') telles que définies dans les revendications précédentes ;
- et/ou des silanes de formule : $(OR^*)_{4-a} Si (R^c)_a$, dans laquelle :
 - R^c est une fonction catalytique propre à générer un carbène, et de préférence une fonction catalytique issue d'un produit de formule (I^o), (I), (I'), (II), (II'), (III) ou (III') telles que définies dans les revendications précédentes,
 - R* est un alkyle,
 - a = 1 à 3.

-17- Composition utilisable notamment pour la préparation de PolyOrganoSiloxanes (POS) par polymérisation et/ou redistribution de POS, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- * des POS linéaires ou non et/ou des POS cycliques (POScy),
- * un catalyseur (C) comprenant au moins un carbène dans lequel les deux électrons non-liants sont, de préférence, sous la forme singulet ; à l'exclusion de tout catalyseur formé par au moins un complexe métal (ou métaux) / carbène(s), en particulier Pt / carbène(s),
- * éventuellement au moins un solvant,
- * et éventuellement des POS linéaires, par exemple des polydialkyl(e.g.méthyl)siloxanes MD_pM avec p = 0 à 20, de préférence 0 à 10, et mieux encore p = 0 : à savoir des disiloxanes, par exemple ceux appartenant au groupe comportant l'hexaméthylidisiloxane (M2), le M2 vinylié, le M2 hydrogéné.

-18- Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le catalyseur (C) est tel que défini dans la revendication 2 à 8.

- 19-** Composition selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce que les POS de départ sont tels que définis dans la revendication 13 ou 14.
- 20-** Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que le catalyseur (C) est généré in-situ à partir d'au moins un précurseur choisi dans le groupe comprenant un ou plusieurs sel(s) correspondant(s) au(x) carbène(s), apte(s) à réagir avec au moins une base, de manière à générer in-situ le (ou les) carbène(s).
- 21-** Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 20 caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un auxiliaire de solubilisation et/ou le (ou les) carbène(s) est (sont) substitué(s) par au moins un groupement solubilisant.
- 22-** Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 21 caractérisée en ce que la concentration en catalyseur [C] (en moles pour 100 g de POS de départ) dans le milieu réactionnel est telle que :
- $$[C] \leq 1$$
- de préférence $10^{-5} \leq [C] \leq 10^{-1}$
- et plus préférentiellement encore $10^{-6} \leq [C] \leq 10^{-3}$.
- 23-** Composition silicone caractérisée en ce qu'elle comprend :
- ⇒ au moins un POS obtenu par polymérisation et/ou redistribution de POS,
 - ⇒ au moins un résidu de catalyseur (C) tel que défini dans les revendications précédentes.
- 24-** Composition silicone comprenant au moins un POS obtenu par ouverture de cycles puis polymérisation et/ou redistribution de POS et notamment de POScy, caractérisée par un rapport final POS/POScy supérieur à 85/15, de préférence supérieur ou égal à 90/10, et, plus préférentiellement encore supérieur ou égal à 95/5.
- 25-** POS substitués par des fonctions catalytiques propres à générer des carbènes, de préférence issues de produits de formules (I'), (I), (I'), (II), (II'), (III) ou (III') telles que définies dans les revendications précédentes.

-26- Silanes de formule :



dans laquelle :

5

- R^c est une fonction catalytique propre à générer un carbène, et de préférence une fonction catalytique issue d'un produit de formules (I°), (I) , (I') , (II) , (II') , (III) ou (III') telles que définies dans les revendications précédentes,
- R^* est un alkyle,
- $a = 1$ à 3.

10

-27- Utilisation de carbène(s) tels que définis dans les revendications précédentes comme catalyseur ou co-catalyseur dans la préparation de POS par polymérisation et/ou redistribution de POS.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NYCE GREGORY W.: "In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Plattform for Organocatalytic Living Polymerisation" J.AM.CHEM.SOC., vol. 125, no. 10, 12 March 2003 (2003-03-12), pages 3046-3056, XP002283820 2003 cited in the application the whole document	1-27
A	US 5 124 417 A (FAROOQ OMAR) 23 June 1992 (1992-06-23) column 2, line 4 - line 56; claims 1-3; example 20 column 4, line 51 ----- -/--	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2005

Date of mailing of the international search report

03/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Contet, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050665

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/099909 A (GIRAUD YVES ; RHONE POULENC CHIMIE (FR); STERIN SEBASTIEN (FR); BRUMME) 4 December 2003 (2003-12-04) claims 1-12 -----	1-27
A	US 5 077 414 A (ARDUENGO III ANTHONY J) 31 December 1991 (1991-12-31) cited in the application the whole document -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/050665

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5124417	A	23-06-1992	US 5084586 A	28-01-1992
			AU 631476 B2	26-11-1992
			AU 6928691 A	15-08-1991
			CA 2034168 A1	13-08-1991
			DE 69114316 D1	14-12-1995
			EP 0442635 A1	21-08-1991
			JP 4214704 A	05-08-1992
<hr/>				
WO 03099909	A	04-12-2003	WO 03099909 A1	04-12-2003
			AU 2002367984 A1	12-12-2003
			EP 1506251 A1	16-02-2005
<hr/>				
US 5077414	A	31-12-1991	AT 271546 T	15-08-2004
			CA 2079226 A1	30-09-1991
			DE 69133406 D1	26-08-2004
			EP 0521870 A1	13-01-1993
			JP 3452317 B2	29-09-2003
			JP 5505795 T	26-08-1993
			WO 9114678 A1	03-10-1991
			US 5182405 A	26-01-1993
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/050665

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G77/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	NYCE GREGORY W.: "In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Plattform for Organocatalytic Living Polymerisation" J.AM.CHEM.SOC., vol. 125, no. 10, 12 mars 2003 (2003-03-12), pages 3046-3056, XP002283820 2003 cité dans la demande le document en entier	1-27
A	US 5 124 417 A (FAROOQ OMAR) 23 juin 1992 (1992-06-23) colonne 2, ligne 4 - ligne 56; revendications 1-3; exemple 20 colonne 4, ligne 51 ----- -/-	1-27

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Contet, F

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 03/099909 A (GIRAUD YVES ; RHONE POULENC CHIMIE (FR); STERIN SEBASTIEN (FR); BRUMME) 4 décembre 2003 (2003-12-04) revendications 1-12 -----	1-27
A	US 5 077 414 A (ARDUENGO III ANTHONY J) 31 décembre 1991 (1991-12-31) cité dans la demande le document en entier -----	1-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/050665

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5124417	A	23-06-1992	US 5084586 A	28-01-1992
			AU 631476 B2	26-11-1992
			AU 6928691 A	15-08-1991
			CA 2034168 A1	13-08-1991
			DE 69114316 D1	14-12-1995
			EP 0442635 A1	21-08-1991
			JP 4214704 A	05-08-1992
<hr/>				
WO 03099909	A	04-12-2003	WO 03099909 A1	04-12-2003
			AU 2002367984 A1	12-12-2003
			EP 1506251 A1	16-02-2005
<hr/>				
US 5077414	A	31-12-1991	AT 271546 T	15-08-2004
			CA 2079226 A1	30-09-1991
			DE 69133406 D1	26-08-2004
			EP 0521870 A1	13-01-1993
			JP 3452317 B2	29-09-2003
			JP 5505795 T	26-08-1993
			WO 9114678 A1	03-10-1991
			US 5182405 A	26-01-1993
<hr/>				